

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원 번호 : 특허출원 2001년 제 38026 호
Application Number PATENT-2001-0038026

출원 년 월 일 : 2001년 06월 29일
Date of Application JUN 29, 2001

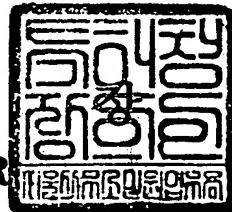
출원인 : 주식회사 하이닉스반도체
Applicant(s) Hynix Semiconductor Inc.



2001 년 09 월 24 일

특 허 청

COMMISSIONER



	【서지사항】
【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0062
【제출일자】	2001.06.29
【발명의 명칭】	포토레지스트 단량체, 그의 중합체 및 이를 함유하는 포토레지스트 조성물
【발명의 영문명칭】	Photoresist monomer, polymer thereof and photoresist composition containing it
【출원인】	
【명칭】	주식회사 하이닉스반도체
【출원인코드】	1-1998-004569-8
【대리인】	
【성명】	이후동
【대리인코드】	9-1998-000649-0
【포괄위임등록번호】	1999-058167-2
【대리인】	
【성명】	이정훈
【대리인코드】	9-1998-000350-5
【포괄위임등록번호】	1999-054155-9
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이근수
【성명의 영문표기】	LEE, Geun Su
【주민등록번호】	620124-1094217
【우편번호】	467-860
【주소】	경기도 이천시 부발읍 신하리 삼익아파트 103동 302호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	정재창
【성명의 영문표기】	JUNG, Jae Chang
【주민등록번호】	641025-1144521
【우편번호】	467-850

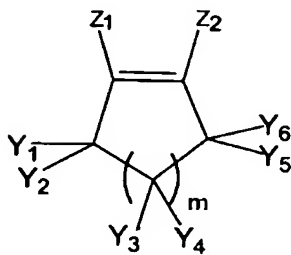
【주소】 경기도 이천시 대월면 사동리 현대전자 사원아파트
107동 1304호
【국적】 KR
【발명자】
【성명의 국문표기】 신기수
【성명의 영문표기】 SHIN,Ki Soo
【주민등록번호】 560726-1000910
【우편번호】 463-070
【주소】 경기도 성남시 분당구 야탑2동 기산아파트
307-1301
【국적】 KR
【취지】 특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합
니다. 대리인
이후동 (인) 대리인
이정훈 (인)
【수수료】
【기본출원료】 20 면 29,000 원
【가산출원료】 11 면 11,000 원
【우선권주장료】 0 건 0 원
【심사청구료】 0 항 0 원
【합계】 40,000 원
【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 신규의 포토레지스트 단량체, 그의 중합체 및 이를 함유하는 포토레지스트 조성물에 관한 것으로, 하기 화학식 1로 표시되는 포토레지스트 단량체를 공단량체로 하는 중합 반복 단위 (repeating unit)를 포함하는 포토레지스트 공중합체를 함유하는 본 발명의 포토레지스트 조성물은 에칭내성, 내열성 및 접착성이 우수하고, 현상액인 테트라메틸암모늄하이드록사이드 (TMAH) 수용액에 현상 가능할 뿐만 아니라 193nm 및 157nm 파장에서의 광흡수도가 낮아 고집적 반도체 소자의 미세회로를 제조할 때 원자외선 영역의 광원, 특히 VUV (157nm) 광원을 이용한 포토리소그래피 공정에 매우 유용하게 사용될 수 있다.

[화학식 1]



상기 식에서, Y₁, Y₂, Y₃, Y₄, Y₅, Y₆, Z₁, Z₂, 및 m은 명세서에서 정의한 바와 같다.

【대표도】

도 5

【명세서】**【발명의 명칭】**

포토레지스트 단량체, 그의 중합체 및 이를 함유하는 포토레지스트 조성물
{Photoresist monomer, polymer thereof and photoresist composition containing it}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 실시예 5에 의해 형성된 포토레지스트 패턴 사진.

도 2는 실시예 6에 의해 형성된 포토레지스트 패턴 사진.

도 3은 실시예 7에 의해 형성된 포토레지스트 패턴 사진.

도 4는 실시예 8에 의해 형성된 포토레지스트 패턴 사진.

도 5는 실시예 8의 포토레지스트 조성물에 대한 VUV 스펙트럼.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<6> 본 발명은 신규의 포토레지스트 단량체, 그의 중합체 및 그 중합체를 함유하는 포토레지스트 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 고집적 반도체 소자의 미세화로 제조시 원자외선 영역의 광원, 특히 VUV (157nm) 광원을 이용한 포토리소그래피 공정에 사용하기에 적합한 포토레지스트 단량체, 그의 중합체, 그 중합체를 함유하는 포토레지스트 조성물 및 이들의 제조방법에 관한 것이다.

- <7> ArF 및 VUV (vacuum ultraviolet)용 포토레지스트로 이용되기 위해서는 193nm 및 157nm 파장에서 광흡수도가 낮아야 하고, 에칭내성과 기판에 대한 접착성이 우수하여야 하며, 2.38 wt% 및 2.6 wt% 테트라메틸암모늄하이드록사이드 (TMAH) 수용액으로 현상이 가능해야 하는 등의 많은 요건을 충족시켜야 한다.
- <8> 현재까지의 주된 연구방향은 248nm 및 193nm 에서 높은 투명성이 있으며, 에칭내성이 노블락 수지와 같은 수준의 수지를 탐색하는 것이었다. 그러나 대부분의 이들 포토레지스트들은 157nm의 파장 영역에서 강한 흡광도를 보이므로 VUV 용 포토레지스트로서는 부적합했다. 이를 보완하기 위하여 불소 (fluorine)를 포함하는 폴리에틸렌 및 폴리아크릴레이트계 수지를 개발하는 연구가 진행되고 있다. 대표적인 예로는 듀폰사에 의해 개발 연구되고 있는 테트라플루오로에틸렌을 모노머로 이용하는 것이다. 이 경우 테트라플루오로에틸렌은 가스로서 중합시 다른 모노머와의 공중합을 할 때 반응을 효과적으로 제어하기 힘들고 취급이 까다로운 단점이 있다. 또한 이로 인한 반응 수율이 매번 다르고, 테트라플루오로에틸렌을 과량으로 사용시에는 중합 후 테프론과 같은 물성을 띠기 때문에 용해도가 나빠지며 코팅 물성이 나빠지는 문제점이 있었다.
- <9> 이에 본 발명자들은 반응의 안정성을 기하기 위하여 테트라플루오로에틸렌 화합물 대신에 이보다 끓는점이 훨씬 높은 옥타플루오로사이클로펜텐 (끓는점:27℃) 또는 헥사플루오로사이클로부텐 (끓는점:27℃)과 같은 할로젠 원소가 치환된 사이클로알켄 유도체를 포토레지스트 단량체로 하고, 이 단량체를 사용하여 합성한 포토레지스트 중합체를 함유하는 포토레지스트가 157nm 파장에서 낮은 흡수도

를 가질 뿐만 아니라 식각 특성도 우수하다는 점을 알아내어 본 발명을 완성하였다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<10> 본 발명의 목적은 ArF (193nm) 뿐만 아니라 VUV (157nm) 광원에서도 사용할 수 있는 신규의 포토레지스트 단량체, 그의 중합체 및 그 중합체를 함유하는 포토레지스트 조성물을 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

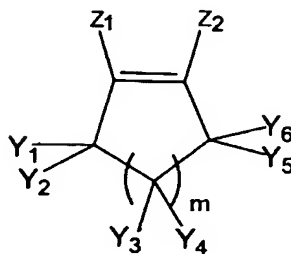
<11> 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명에서는 포토레지스트 단량체인 할로겐 원소가 치환된 사이클로알켄 유도체; 상기 단량체를 공단량체로 함유하는 포토레지스트 중합체 및 그의 제조방법; 상기 중합체를 함유하는 포토레지스트 조성물; 상기 포토레지스트 조성물을 이용한 포토레지스트 패턴 형성방법; 및 상기 포토레지스트 조성물에 의해 제조된 반도체 소자를 제공한다.

<12> 이하 본 발명을 상세히 설명한다.

<13> 본 발명에서는 우선, 포토레지스트 단량체로 사용되는 하기 화학식 1의 화합물을 제공한다.

<14> [화학식 1]

<15>

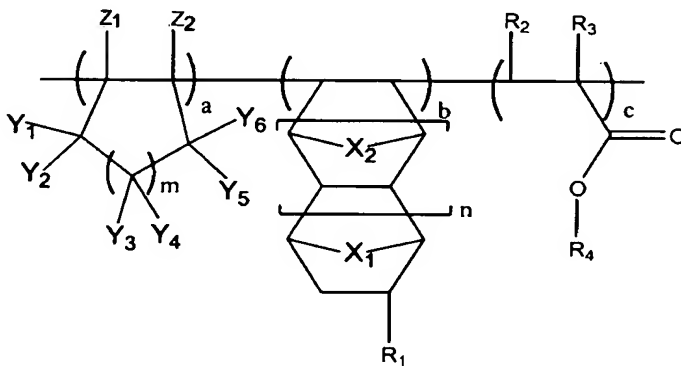


<16> 상기 식에서,

- <17> $Y_1, Y_2, Y_3, Y_4, Y_5, Y_6, Z_1$ 및 Z_2 는 각각 할로젠; 또는 일부 또는 전부가 할로젠으로 치환된 알킬이고; m 은 각각 0 내지 2 중에서 선택되는 정수이다.
- <18> 상기 $Y_1, Y_2, Y_3, Y_4, Y_5, Y_6, Z_1$ 및 Z_2 는 각각 F, Cl, Br, I 또는 CF_3 인 것이 바람직하다.
- <19> 상기 화학식 1의 포토레지스트 단량체의 바람직한 예로는 옥타플루오로사이클로펜텐 또는 헥사플루오로사이클로부텐을 들 수 있다.
- <20> 본 발명에서는 또한 상기 화학식 1의 화합물을 공단량체로 하는 포토레지스트 중합체를 제공하는데, 본 발명의 포토레지스트 중합체는 하기 화학식 2 또는 하기 화학식 3의 중합 반복 단위 (repeating unit)를 포함할 수 있다.

<21> [화학식 2]

<22>



<23> [화학식 3]

- <32> a : b : c는 1~50 몰% : 0~90 몰% : 0~90 몰%이다.
- <33> 상기 R₂, R₃, R₅ 및 R₆은 각각 H; F; C₁-C₂₀의 알킬 또는 퍼플루오로알킬; 에테르 그룹을 포함하거나 에스테르 그룹을 포함하는 C₁-C₂₀의 알킬 또는 퍼플루오로알킬; 부분적으로 F가 치환된 C₁-C₂₀의 알킬; 또는 에테르 그룹을 포함하거나 에스테르 그룹을 포함하며 부분적으로 F가 치환된 C₁-C₂₀의 알킬인 것이 바람직하고, 상기 Y₁, Y₂, Y₃, Y₄, Y₅, Y₆, Z₁ 및 Z₂은 각각 F, Cl, Br, I 또는 CF₃인 것이 바람직하다.
- <34> 특히, R₂, R₃, R₅ 및 R₆은 각각 H, F, CH₃ 또는 CF₃인 것이 바람직하다.
- <35> 또한 산에 민감한 보호기란 산에 의해 탈리될 수 있는 그룹으로서, 산에 민감한 보호기가 붙어 있는 경우에는 포토레지스트가 알칼리 현상액에 의해 용해되는 것이 억제되고, 노광에 의해 발생된 산에 의해 민감한 보호기가 탈리되면 알칼리 현상액에 용해될 수 있다.
- <36> 이러한 산에 민감한 보호기는 상기와 같은 역할을 수행할 수 있는 것이면 무엇이든 가능하며 이는 US 5,212,043 (1993. 5. 18), WO 97/33198 (1997. 9. 12), WO 96/37526 (1996. 11. 28), EP 0 794 458 (1997. 9. 10), EP 0 789 278 (1997. 8. 13) 및 US 6,132,926 (2000. 10. 17) 등에 개시된 것을 포함하고, 바람직하게는 2-메틸 2-아다만틸, 2-에틸 2-아다만틸, 8-에틸-8-트리사이클로데카닐, t-부틸, 테트라하이드로피란-2-일, 2-메틸 테트라하이드로피란-2-일, 테트라하이드로퓨란-2-일, 2-메틸 테트라하이드로퓨란-2-일, 1-메톡시프로필, 1-메톡시-1-메틸에틸, 1-에톡시프로필, 1-에톡시-1-메틸에틸, 1-메톡시에틸, 1-

에톡시에틸, t-부톡시에틸, 1-이소부톡시에틸 또는 2-아세틸렌트-1-일 등이 될 수 있다.

<37> 상기 화학식 2의 중합 반복 단위의 바람직한 예로는 폴리(헥사플루오로사이클로부텐 / 2-메틸 2-아다만틸 5-노르보넨 2-카르복실레이트), 폴리(옥타플루오로사이클로펜텐 / 8-에틸 8-트리사이클로데카닐 5-노르보넨 2-카르복실레이트) 또는 폴리(옥타플루오로사이클로펜텐 / 2-메틸 2-아다만틸 5-노르보넨 2-카르복실레이트 / 2-에틸 2-아다만틸 아크릴레이트)를 들 수 있고, 화학식 3의 중합 반복 단위의 바람직한 예로는 폴리(헥사플루오로사이클로부텐 / 4-에톡시에톡시 스티렌 / 4-히드록시 스티렌)을 들 수 있다.

<38> 또한 본 발명에서는 상기 화학식 2 또는 화학식 3의 중합 반복 단위를 포함하는 포토레지스트 중합체를 제조하는 방법을 제공한다.

<39> 본 발명의 중합 반복 단위는 각 공단량체들을 라디칼 중합시키거나 음이온 중합시킴으로써 제조될 수 있다.

<40> 예를 들어, 화학식 2의 중합 반복 단위의 경우 (i) 상기 화학식 1의 단량체 및 선택적으로 (ii) 노르보넨 유도체 및 아크릴레이트 유도체 중에서 선택되는 하나 이상의 단량체를 혼합한 다음,

<41> 라디칼 부가 중합을 수행할 경우에는 라디칼 중합개시제를 첨가하여 각 단량체들을 중합시키고, 음이온 중합을 수행할 경우에는 음이온 중합 촉매를 첨가하여 각 단량체들을 중합하여 제조한다.

- <42> 또한 화학식 3의 중합 반복 단위의 경우, (i) 상기 화학식 1의 단량체 및 선택적으로 (ii) 산에 민감한 보호기를 갖는 스티렌 유도체 및 히드록실기를 갖는 스티렌 유도체 중에서 선택되는 하나 이상의 단량체를 혼합한 다음,
- <43> 라디칼 부가 중합을 수행할 경우에는 라디칼 중합개시제를 첨가하여 각 단량체들을 중합시키고, 음이온 중합을 수행할 경우에는 음이온 중합 촉매를 첨가하여 각 단량체들을 중합하여 제조한다.
- <44> 상기 화학식 3의 중합 반복 단위는 전술한 바와 같이 각 공단량체들을 중합 시킴으로써 제조할 수도 있지만, 하기와 같이
- <45> (a) 화학식 1의 단량체와 4-아세톡시 스티렌 유도체를 라디칼 중합 또는 음이온 중합으로 중합하는 단계;
- <46> (b) 상기 (a)의 결과 중합체를 가수분해하여 화학식 1의 단량체와 4-히드록시 스티렌 단량체의 중합체를 얻는 단계; 및
- <47> (c) 상기 (b) 단계의 결과물을 산에 민감한 보호기 (R_7)를 갖는 화합물과 반응시킴으로써 히드록실기의 수소 일부를 산에 민감한 보호기로 치환하는 단계로 반응을 수행하여 제조할 수도 있다.
- <48> 상기 제조과정에서 라디칼 중합은 또는 음이온 중합은 벌크 중합 또는 용액 중합으로 수행되는데, 용액 중합의 경우 사이클로헥사논, 사이클로펜타논, 테트라하이드로퓨란, 디메틸포름아미드, 디메틸술폭사이드, 디옥산, 메틸에틸케톤, 벤젠, 톨루엔 및 자일렌로 이루어진 군으로부터 선택된 단독용매 또는 혼합용매를 사용한다.

- <49> 또한, 상기 라디칼 중합개시제로는 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 (AIBN), 벤조일퍼옥사이드, 아세틸퍼옥사이드, 라우릴퍼옥사이드, t-부틸퍼아세테이트 및 디-t-부틸퍼옥사이드로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- <50> 또한, 상기 음이온 중합 촉매로는 KOH; NaNH₂; 알콕시화 이온; 알칼리 금속; 그리냐아르 시약 (Grignard reagent); LDA (lithium diisopropyl amide) 또는 n-BuLi와 같은 알킬 리튬 등이 사용될 수 있다.
- <51> 또한 생성된 중합체는 디에틸에테르, 석유 에테르, 알칸, 알코올, 물 또는 이들의 혼합용매를 사용하여 결정 정제하는 것이 보다 바람직하다.
- <52> 본 발명의 포토레지스트 중합체는 주쇄 내에서 상기 중합 반복 단위를 포함하며, 필요에 따라 기타 공단량체 또는 첨가제 등을 포함한다.
- <53> 본 발명에서는 또한 상기 본 발명의 포토레지스트 중합체, 유기용매 및 광산발생제를 포함하는 포토레지스트 조성물을 제공한다.
- <54> 상기 광산발생제로는 빛에 의해 산을 발생할 수 있는 화합물이면 무엇이든 사용가능하며, US 5,212,043 (1993. 5. 18), WO 97/33198 (1997. 9. 12), WO 96/37526 (1996. 11. 28), EP 0 794 458 (1997. 9. 10), EP 0 789 278 (1997. 8. 13) 및 US 6,132,926 (2000. 10. 17) 등에 개시된 것을 포함하고, 주로 황화염계 또는 오니움염계 화합물을 사용한다.
- <55> 바람직하게는 157nm 및 193nm에서 상대적으로 흡광도가 적은 프탈이미도트리플루오로메탄술포네이트, 디니트로벤질토실레이트, n-데실디술포 또는 나프틸

이미도트리플루오로메탄술포네이트를 사용하고, 이와 함께, 디페닐요도염 헥사플루오로포스페이트, 디페닐요도염 헥사플루오로 아르세네이트, 디페닐요도염 헥사플루오로 안티모네이트, 디페닐파라메톡시페닐 트리플레이트, 디페닐파라톨루에닐 트리플레이트, 디페닐파라이소부틸페닐 트리플레이트, 트리페닐설포늄 헥사플루오로 아르세네이트, 트리페닐설포늄 헥사플루오로 안티모네이트, 트리페닐설포늄 트리플레이트 또는 디부틸나프틸설포늄 트리플레이트를 겸용할 수 있으며, 상기 포토레지스트 중합체 대해 0.05 내지 10 중량% 비율로 사용되는 것이 바람직하다. 광산발생제가 0.05 중량% 이하의 양으로 사용될 때에는 포토레지스트의 광에 대한 민감도가 취약하게 되고 10 중량% 이상 사용될 때에는 광산발생제 가 원자의외선을 많이 흡수하고 산이 다량 발생되어 단면이 좋지 않은 패턴을 얻게 된다.

<56> 또한, 상기 유기용매로는 포토레지스트 조성물에 통상적으로 사용되는 유기용매는 무엇이든 사용가능하며, US 5,212,043 (1993. 5. 18), WO 97/33198 (1997. 9. 12), WO 96/37526 (1996. 11. 28), EP 0 794 458 (1997. 9. 10), EP 0 789 278 (1997. 8. 13) 및 US 6,132,926 (2000. 10. 17) 등에 개시된 것을 포함하고, 바람직하게는 메틸 3-메톡시프로피오네이트, 에틸 3-메톡시프로피오네이트, 프로필렌글리콜 메틸에테르아세테이트, 사이클로헥사논, n-헵타논 또는 에틸락테이트를 사용한다. 상기 유기용매는 포토레지스트 중합체에 대해 500 내지 2000 중량% 비율로 사용되는데, 이는 원하는 두께의 포토레지스트 막을 얻기 위한 것으로 본 발명에 따르면, 포토레지스트 중

합체에 대해 유기용매가 1000 중량% 사용될 때의 포토레지스트 두께는 0.25 μ m가 된다.

<57> 본 발명에서는 또한 하기와 같은 단계를 포함하는 포토레지스트 패턴 형성 방법을 제공한다:

<58> (a) 상기 본 발명에 따른 포토레지스트 조성물을 피식각층 상부에 코팅하여 포토레지스트 막을 형성하는 단계;

<59> (b) 상기 포토레지스트 막을 노광하는 단계; 및

<60> (c) 상기 결과물을 현상하여 원하는 패턴을 얻는 단계.

<61> 상기 과정에서 (b)단계의 i) 노광전 및 노광후; 또는 ii) 노광전 또는 노광 후에 각각 베이크 공정을 실시하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 이 베이크 공정은 70 내지 200 $^{\circ}$ C에서 수행되는 것이 바람직하다.

<62> 또한, 상기 노광공정은 광원으로서 VUV 뿐만 아니라, ArF, KrF, E-빔, EUV(extreme ultraviolet) 또는 이온빔을 사용하여, 1 내지 100 mJ/cm²의 노광에너지로 수행되는 것이 바람직하다.

<63> 한편, 상기에서 현상 단계 (c)는 알칼리 현상액을 이용하여 수행될 수 있으며, 알칼리 현상액은 0.01 내지 5 중량%의 TMAH 수용액인 것이 바람직하다.

<64> 본 발명에서는 또한 상기 본 발명의 포토레지스트 조성물을 이용하여 제조된 반도체 소자를 제공한다.

<65> 이하 본 발명을 실시예에 의하여 상세히 설명한다. 단 실시예는 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

<66> I. 포토레지스트 중합체의 제조

<67> 실시예 1. 폴리(헥사플루오로사이클로부텐 / 2-메틸 2-아다만틸 5-노르보넨 2-카르복실레이트) 제조

<68> 헥사플루오로사이클로부텐(0.1mol), 2-메틸 2-아다만틸 5-노르보넨 2-카르복실레이트(0.1mol), AIBN(0.3g)을 20ml의 무수 테트라하이드로퓨란 용액에 녹인 다음 질소를 통과시켜 일반 공기를 제거하고 나서 철저히 차폐 (shielding)한 후 90℃에서 10시간 반응시켰다. 반응 후 반응혼합물을 메탄올/물 혼합 용액에 떨어뜨려 고체를 순수한 상태로 얻으며 이를 여과 건조시켜 표제의 화합물을 제조하였다 (수율 35%).

<69> 실시예 2. 폴리(옥타플루오로사이클로펜텐 / 8-에틸 8-트리사이클로데카닐 5-노르보넨 2-카르복실레이트) 제조

<70> 옥타플루오로사이클로펜텐(0.1mol), 8-에틸 8-트리사이클로데카닐 5-노르보넨 2-카르복실레이트(0.1mol), AIBN(0.3g)을 20ml의 무수 테트라하이드로퓨란 용액에 녹인 다음 질소를 통과시켜 일반 공기를 제거하고 나서 철저히 차폐한 후 90℃에서 10시간 반응시켰다. 반응 후 반응혼합물을 메탄올/물 혼합 용액에 떨어뜨려 고체를 순수한 상태로 얻으며 이를 여과 건조시켜 표제의 화합물을 제조하였다 (수율 36%).

<71> 실시예 3. 폴리(옥타플루오로사이클로펜텐 / 2-메틸 2-아다만틸 5-노르보넨 2-카르복실레이트 / 2-에틸 2-아다만틸 아크릴레이트) 제조

<72> 옥타플루오로사이클로펜텐(0.05mol), 2-메틸 2-아다만틸 5-노르보넨 2-카르복실레이트(0.05mol), 2-에틸 2-아다만틸 아크릴레이트(0.05mol), AIBN(0.3g)을 20ml의 무수 테트라하이드로퓨란 용액에 녹인 다음 질소를 통과시켜 일반 공기를 제거하고 나서 철저히 차폐한 후 90℃에서 10시간 반응시켰다. 반응 후 반응혼합물을 메탄올/물 혼합 용액에 떨어뜨려 고체를 순수한 상태로 얻으며 이를 여과 건조시켜 표제의 화합물을 제조하였다 (수율 39%).

<73> 실시예 4. 폴리(헥사플루오로사이클로부텐 / 4-에톡시에톡시 스티렌 / 4-히드록시 스티렌) 제조

<74> (단계 1) 폴리(헥사플루오로사이클로부텐 / 4-아세톡시 스티렌) 제조

<75> 헥사플루오로사이클로부텐(0.1mol), 4-아세톡시 스티렌(0.15mol), AIBN(0.3g)을 20ml의 무수 테트라하이드로퓨란 용액에 녹인 다음 질소를 통과시켜 일반 공기를 제거하고 나서 철저히 차폐한 후 90℃에서 10시간 반응시켰다. 반응 후 반응혼합물을 메탄올/물 혼합 용액에 떨어뜨려 고체를 순수한 상태로 얻으며 이를 여과 건조시켜 표제의 화합물을 제조하였다 (수율 56%).

<76> (단계 2) 폴리(헥사플루오로사이클로부텐 / 4-히드록시 스티렌) 제조

<77> 상기 단계 1에서 제조한 폴리(헥사플루오로사이클로부텐 / 4-아세톡시 스티렌) 0.05mol을 메탄올 20ml와 1N 염산 30ml의 혼합용액과 함께 섞은 후 50℃에서 10시간 반응시킴으로써, 가수분해된 표제의 화합물을 제조하였다 (수율 95%).

<78> (단계 3) 폴리(헥사플루오로사이클로부텐 / 4-에톡시에톡시 스티렌 / 4-히드록시 스티렌) 제조

<79> 상기 단계 2에서 제조한 폴리(헥사플루오로사이클로부텐 / 4-히드록시 스티렌) 0.04mol과 황산(H_2SO_4)을 0.1ml을 10ml의 테트라하이드로퓨란 용액에 넣은 후 10분 동안 상온에서 교반시키고 나서, 0.015mol의 에틸비닐에테르를 반응 용기에 주입한 후 10시간 교반시켰다. 반응 후 반응혼합물을 메탄올/물 혼합 용액에 떨어뜨려 고체를 순수한 상태로 얻으며 이를 여과 건조시켜 폴리(헥사플루오로사이클로부텐 / 4-히드록시 스티렌)의 히드록시기의 수소 일부가 산에 민감한 보호기인 에톡시에틸기로 치환된 표제의 화합물을 제조하였다 (수율 92%).

<80> II. 포토레지스트 조성물의 제조 및 패턴 형성

<81> 실시예 5 : 포토레지스트 조성물의 제조 및 포토레지스트 패턴 형성(1)

<82> 실시예 1에서 얻은 포토레지스트 중합체 5g, 광산발생제인 프탈이미도트리플루오로메탄술포네이트 0.03g 및 트리페닐설포늄 트리플레이트 0.03g을 유기용매인 프로필렌글라이콜메틸에틸아세테이트(PGMEA) 50g에 녹인 후 0.20 μm 필터로 여과시켜 포토레지스트 조성물을 얻었다.

<83> 이 포토레지스트 조성물을 실리콘 웨이퍼 위에 스핀 코팅한 후 110℃ 에서 90초간 베이킹 하였다. 베이킹 후 ArF 레이저 노광장비로 노광후 110℃ 에서 90초간 다시 베이킹 하였다. 베이킹 완료후 2.38 중량% 테트라메틸암모늄하이드록사이드 수용액에 40초간 현상 후 0.12 μm 의 L/S 패턴을 얻었다(도 1 참조).

<84> 실시예 6 : 포토레지스트 조성물의 제조 및 포토레지스트 패턴 형성(2)

<85> 실시예 2에서 얻은 포토레지스트 중합체 10g, 광산발생제인 프탈이미도트리플루오로메탄술포네이트 0.06g 및 트리페닐설포늄 트리플레이트 0.06g을 유기용

매인 프로필렌글라이콜메틸에틸아세테이트(PGMEA) 70g에 녹인 후 0.20 μ m 필터로 여과시켜 포토레지스트 조성물을 얻었다.

<86> 이 포토레지스트 조성물을 실리콘 웨이퍼 위에 스핀 코팅한 후 110℃ 에서 90초간 베이킹 하였다. 베이킹 후 ArF 레이저 노광장비로 노광후 110℃ 에서 90초간 다시 베이킹 하였다. 베이킹 완료후 2.38 중량% 테트라메틸암모늄하이드록사이드 수용액에 40초간 현상 후 0.12 μ m의 L/S 패턴을 얻었다(도 2 참조).

<87> 실시예 7 : 포토레지스트 조성물의 제조 및 포토레지스트 패턴 형성(3)

<88> 실시예 3에서 얻은 포토레지스트 중합체 10g, 광산발생제인 프탈이미도트리플루오로메탄술포네이트 0.06g 및 트리페닐설포늄 트리플레이트 0.06g을 유기용매인 프로필렌글라이콜메틸에틸아세테이트(PGMEA) 70g에 녹인 후 0.20 μ m 필터로 여과시켜 포토레지스트 조성물을 얻었다.

<89> 이 포토레지스트 조성물을 실리콘 웨이퍼 위에 스핀 코팅한 후 110℃ 에서 90초간 베이킹 하였다. 베이킹 후 ArF 레이저 노광장비로 노광후 110℃ 에서 90초간 다시 베이킹 하였다. 베이킹 완료후 2.38 중량% 테트라메틸암모늄하이드록사이드 수용액에 40초간 현상 후 0.12 μ m의 L/S 패턴을 얻었다(도 3 참조).

<90> 실시예 8 : 포토레지스트 조성물의 제조 및 포토레지스트 패턴 형성(4)

<91> 실시예 4에서 얻은 포토레지스트 중합체 10g, 광산발생제인 프탈이미도트리플루오로메탄술포네이트 0.06g 및 트리페닐설포늄 트리플레이트 0.06g을 유기용매인 프로필렌글라이콜메틸에틸아세테이트(PGMEA) 70g에 녹인 후 0.20 μ m 필터로 여과시켜 포토레지스트 조성물을 얻었다.

<92> 이 포토레지스트 조성물을 실리콘 웨이퍼 위에 스핀 코팅한 후 110℃ 에서 90초간 베이킹 하였다. 베이킹 후 ArF 레이저 노광장비로 노광후 110℃ 에서 90초간 다시 베이킹 하였다. 베이킹 완료후 2.38 중량% 테트라메틸암모늄하이드록사이드 수용액에 40초간 현상 후 0.12 μ m의 L/S 패턴을 얻었다(도 4 참조).

<93> 본 발명의 포토레지스트 조성물은 에칭내성이 우수하고, 157nm 파장에서 흡광도가 거의 없기 때문에 1000Å 이하는 물론 2000Å 정도의 두께에서도 해상될 수 있다.

<94> 실험예. 157nm에 대한 흡광도 조사

<95> 상기 실시예 8의 포토레지스트 조성물을 2500Å 두께로 코팅하였을 때의 흡광도를 도 5에 나타내었다. 도 5에 의하면 실시예 8의 포토레지스트 조성물의 157nm 파장에서 흡광도가 0.18로 이는 종래 포토레지스트가 갖는 흡광도의 1/3 이하에 불과하다. 이는 종래의 포토레지스트 조성물을 157nm 광원을 채용하는 리소그래피 공정에 사용하기 위해서는 광투과도 요건을 만족시키기 위해 600~700Å 이하의 두께로 코팅하여야 하는 것에 반해 본 발명의 포토레지스트 조성물은 157nm 광원에 대한 투과도가 높아 1500Å 이상의 두께로 코팅되어도 패턴닝이 가능함을 알 수 있다. 이로 인해, 일정두께 이상의 포토레지스트 막을 형성할 수 있어, 보다 향상된 내에칭 특성을 확보할 수 있다.

<96> 상기 실험예에서는 본 발명의 포토레지스트 중합체를 함유한 조성물이 157nm 파장에서 우수한 투과도를 가지고 있으므로, 157nm 광원을 사용한 포토리소그래피 공정에 유용하게 사용될 수 있음을 알 수 있다. 한편, 상기 실시예 5

~8에서는 본 발명의 포토레지스트 중합체를 포함하는 포토레지스트 조성물의 레지스트로서의 물성을 알 수 있다. 즉, 본 발명의 포토레지스트 조성물이 193nm 파장의 광원을 이용한 경우에 0.12 μm L/S 패턴을 얻는다는 것은 157nm 광원을 이용한 경우에도 충분히 해상 가능하다는 것을 시사한다.

【발명의 효과】

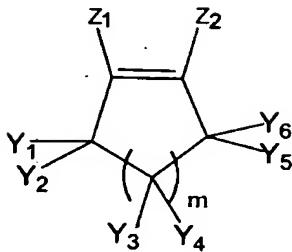
<97> 이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명의 포토레지스트 조성물을 이용하면 내구성, 에칭내성, 재현성, 해상력이 뛰어난 포토레지스트 패턴을 형성할 수 있으며, 1G 이하의 DRAM은 물론, 4G, 16G DRAM 이상의 초미세 패턴 형성에 사용가능하다. 또한 본 발명의 포토레지스트 중합체는 157nm 영역에서의 흡광도가 낮아지기 때문에 특히 VUV 광원을 이용한 포토리소그래피 공정에 매우 유용하게 사용될 수 있을 뿐만 아니라, ArF, KrF, E-빔, EUV 또는 이온빔 등의 광원에 사용하기에도 적합하다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 단량체.

[화학식 1]



상기 식에서,

Y_1 , Y_2 , Y_3 , Y_4 , Y_5 , Y_6 , Z_1 및 Z_2 는 각각 할로젠; 또는 일부 또는 전부가 할로젠으로 치환된 알킬이고;

m 은 각각 0 내지 2 중에서 선택되는 정수이다.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서,

상기 Y_1 , Y_2 , Y_3 , Y_4 , Y_5 , Y_6 , Z_1 및 Z_2 는 각각 F, Cl, Br, I 및 CF_3 로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 단량체.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1의 단량체는 옥타플루오로사이클로펜텐 및 헥사플루오로사이클로부텐으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 단량체.

【청구항 4】

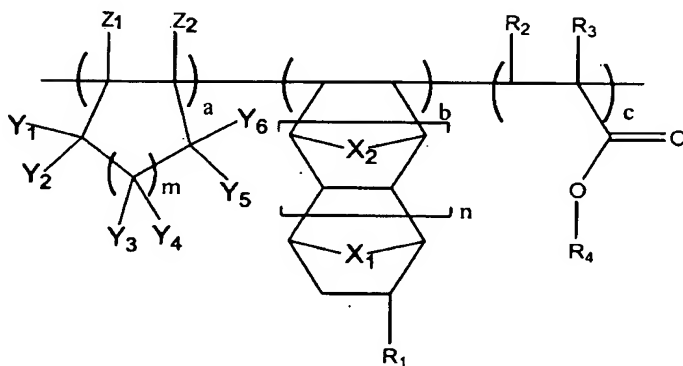
제 1 항 기재의 포토레지스트 단량체를 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 중합체.

【청구항 5】

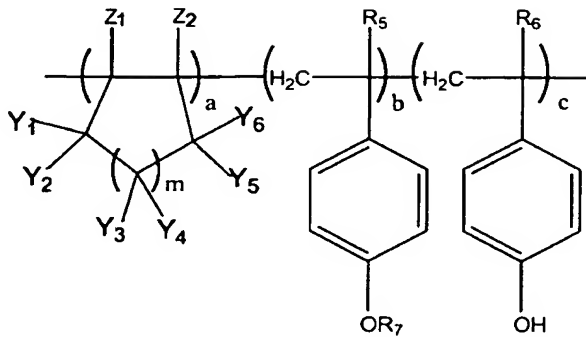
제 4 항에 있어서,

상기 중합체는 하기 화학식 2 또는 화학식 3의 중합 반복 단위 (repeating unit)를 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 중합체.

[화학식 2]



[화학식 3]



상기 식에서,

R_1 은 H; 할로젠; C_1 - C_{20} 의 알킬; 할로젠 치환기를 갖는 C_1 - C_{20} 의 알킬; 에테르 그룹 (-O-)을 포함하거나 에스테르 그룹을 포함하는 C_1 - C_{20} 의 알킬; 에테르 그룹을 포함하거나 에스테르 그룹을 포함하고 할로젠 치환기를 갖는 C_1 - C_{20} 의 알킬; 또는 -COOR'이고;

R_2 , R_3 , R_5 및 R_6 은 각각 H; 할로젠; C_1 - C_{20} 의 알킬; 할로젠 치환기를 갖는 C_1 - C_{20} 의 알킬; 에테르 그룹 (-O-)을 포함하거나 에스테르 그룹을 포함하는 C_1 - C_{20} 의 알킬; 또는 에테르 그룹을 포함하거나 에스테르 그룹을 포함하고 할로젠 치환기를 갖는 C_1 - C_{20} 의 알킬이고;

R' , R_4 및 R_7 은 각각 산에 민감한 보호기 (acid labile protecting group)이고;

X_1 및 X_2 는 각각 C_1 - C_{10} 의 알킬렌, S 또는 O이고;

Y_1 , Y_2 , Y_3 , Y_4 , Y_5 , Y_6 , Z_1 및 Z_2 는 각각 할로젠; 또는 일부 또는 전부가 할로젠으로 치환된 알킬이고;

m 및 n은 각각 0 내지 2 중에서 선택되는 정수이며;

a : b : c는 1~50 몰% : 0~90 몰% : 0~90 몰%이다.

【청구항 6】

제 5 항에 있어서,

상기 R₂, R₃, R₅ 및 R₆은 각각 H; F; C₁-C₂₀의 알킬 또는 퍼플루오로알킬; 에테르 그룹을 포함하거나 에스테르 그룹을 포함하는 C₁-C₂₀의 알킬 또는 퍼플루오로알킬; 부분적으로 F가 치환된 C₁-C₂₀의 알킬; 및 에테르 그룹을 포함하거나 에스테르 그룹을 포함하며 부분적으로 F가 치환된 C₁-C₂₀의 알킬로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 중합체.

【청구항 7】

제 5 항에 있어서,

상기 Y₁, Y₂, Y₃, Y₄, Y₅, Y₆, Z₁ 및 Z₂은 각각 F, Cl, Br, I 및 CF₃으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 중합체.

【청구항 8】

제 5 항에 있어서,

상기 산에 민감한 보호기는 2-메틸 2-아다만틸, 2-에틸 2-아다만틸, 8-에틸-8-트리사이클로데카닐, t-부틸, 테트라하이드로피란-2-일, 2-메틸 테트라하이드로피란-2-일, 테트라하이드로퓨란-2-일, 2-메틸 테트라하이드로퓨란-2-일, 1-메톡시프로필, 1-메톡시-1-메틸에틸, 1-에톡시프로필, 1-에톡시-1-메틸에틸, 1-메톡시에틸, 1-에톡시에틸, t-부톡시에틸, 1-이소부톡시에틸 및 2-아세틸멘트

-1-일로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 중합체

【청구항 9】

제 5 항에 있어서,

상기 화학식 2의 중합 반복 단위는 폴리(헥사플루오로사이클로부텐 / 2-메틸 2-아다만틸 5-노르보넨 2-카르복실레이트), 폴리(옥타플루오로사이클로펜텐 / 8-에틸 8-트리사이클로데카닐 5-노르보넨 2-카르복실레이트) 및 폴리(옥타플루오로사이클로펜텐 / 2-메틸 2-아다만틸 5-노르보넨 2-카르복실레이트 / 2-에틸 2-아다만틸 아크릴레이트)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 중합체.

【청구항 10】

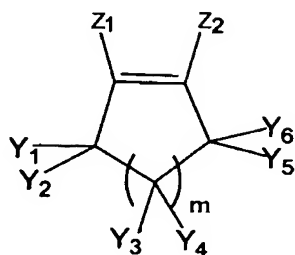
제 5 항에 있어서,

상기 화학식 3의 중합 반복 단위는 폴리(헥사플루오로사이클로부텐 / 4-에톡시에톡시 스티렌 / 4-히드록시 스티렌)인 것을 특징으로 하는 포토레지스트 중합체.

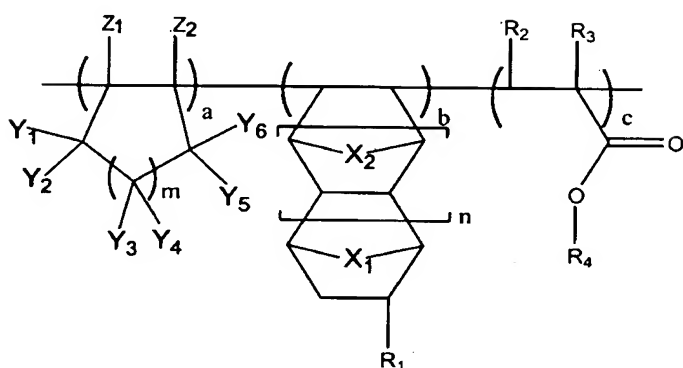
【청구항 11】

하기 화학식 1의 화합물과; 화학식 2 또는 화학식 3의 중합 반복 단위를 구성하는 공단량체들을 라디칼 중합 또는 음이온 중합하는 것을 특징으로 하는 제 4항의 포토레지스트 중합체의 제조방법.

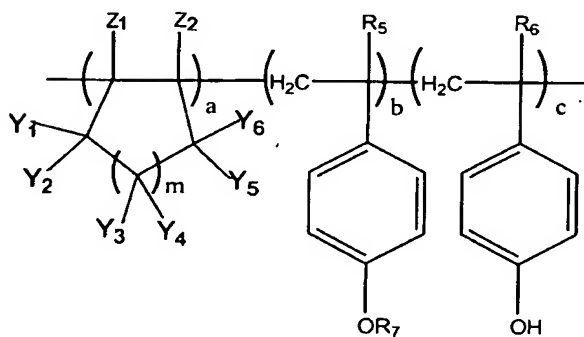
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



상기 식에서,

R_1 은 H; 할로젠; C_1-C_{20} 의 알킬; 할로젠 치환기를 갖는 C_1-C_{20} 의 알킬; 에테르 그룹 (-O-)을 포함하거나 에스테르 그룹을 포함하는 C_1-C_{20} 의 알킬; 에테르 그룹을 포함하거나 에스테르 그룹을 포함하고 할로젠 치환기를 갖는 C_1-C_{20} 의 알킬; 또는 $-COOR'$ 이고;

R_2 , R_3 , R_5 및 R_6 은 각각 H; 할로젠; C_1 - C_{20} 의 알킬; 할로젠 치환기를 갖는 C_1 - C_{20} 의 알킬; 에테르 그룹 (-O-)을 포함하거나 에스테르 그룹을 포함하는 C_1 - C_{20} 의 알킬; 또는 에테르 그룹을 포함하거나 에스테르 그룹을 포함하고 할로젠 치환기를 갖는 C_1 - C_{20} 의 알킬이고;

R' , R_4 및 R_7 은 각각 산에 민감한 보호기이고;

X_1 및 X_2 는 각각 C_1 - C_{10} 의 알킬렌, S 또는 O이고;

Y_1 , Y_2 , Y_3 , Y_4 , Y_5 , Y_6 , Z_1 및 Z_2 는 각각 할로젠; 또는 일부 또는 전부가 할로젠으로 치환된 알킬이고;

m 및 n은 각각 0 내지 2 중에서 선택되는 정수이며;

a : b : c는 1~50 몰% : 0~90 몰% : 0~90 몰%이다.

【청구항 12】

제 11 항에 있어서,

상기 라디칼 중합 및 음이온 중합은 사이클로헥사논, 사이클로펜타논, 테트라하이드로퓨란, 디메틸포름아미드, 디메틸술폭사이드, 디옥산, 메틸에틸케톤, 벤젠, 톨루엔 및 자일렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 용매 중에서 수행되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 중합체의 제조방법.

【청구항 13】

제 11 항에 있어서,

상기 라디칼 중합에 사용되는 라디칼 중합개시제는 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 (AIBN), 벤조일퍼옥사이드, 아세틸퍼옥사이드, 라우릴퍼옥사이드, t-부

틸퍼아세테이트 및 디-*t*-부틸퍼옥사이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 중합체의 제조방법.

【청구항 14】

제 11 항에 있어서,

상기 음이온 중합에 사용되는 음이온 중합 촉매는 KOH, NaNH₂, 알콕시화 이온, 알칼리 금속, 그리냐아르 시약 (Grignard reagent) 및 알킬 리튬으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 중합체의 제조방법.

【청구항 15】

제 4 항 기재의 포토레지스트 중합체, 광산발생제 및 유기용매를 포함하는 것을 특징으로 포토레지스트 조성물.

【청구항 16】

제 15 항에 있어서,

상기 광산발생제는 프탈이미도트리플루오로메탄술포네이트, 디니트로벤질토실레이트, *n*-데실디술포 및 나프틸이미도트리플루오로메탄술포네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

【청구항 17】

제 16 항에 있어서,

상기 광산발생제에 더하여 디페닐요도염 헥사플루오로포스페이트, 디페닐요도염 헥사플루오로 아르세네이트, 디페닐요도염 헥사플루오로 안티모네이트, 디페닐파라메톡시페닐 트리플레이트, 디페닐파라톨루에닐 트리플레이트, 디페닐과

라이소부틸페닐 트리플레이트, 트리페닐설포늄 헥사플루오로 아르세네이트, 트리페닐설포늄 헥사플루오로 안티모네이트, 트리페닐설포늄 트리플레이트 및 디부틸나프틸설포늄 트리플레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1 이상의 광산발생제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

【청구항 18】

제 15 항에 있어서,

상기 광산발생제는 상기 포토레지스트 중합체에 대해 0.05 내지 10 중량% 비율로 사용되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

【청구항 19】

제 15 항에 있어서,

상기 유기 용매는 메틸 3-메톡시프로피오네이트, 에틸 3-메톡시프로피오네이트, 프로필렌글리콜 메틸에테르아세테이트, 사이클로헥사논, n-헵타논 및 에틸락테이트로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 단독으로 또는 혼합하여 사용하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

【청구항 20】

제 15 항에 있어서,

상기 유기 용매는 상기 포토레지스트 중합체에 대해 500 내지 2000 중량%로 사용되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

【청구항 21】

(a) 제 15 항에 기재된 포토레지스트 조성물을 피식각층 상부에 코팅하여 포토레지스트 막을 형성하는 단계;

(b) 상기 포토레지스트 막을 노광하는 단계; 및

(c) 상기 결과물을 현상하여 원하는 패턴을 얻는 단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성방법.

【청구항 22】

제 21 항에 있어서,

상기 (b)단계의 i) 노광전 및 노광후; 또는 ii) 노광전 또는 노광후에 각각 베이킹 공정을 실시하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성방법.

【청구항 23】

제 22 항에 있어서,

상기 베이킹 공정은 70 내지 200℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성방법.

【청구항 24】

제 21 항에 있어서,

상기 노광공정은 광원으로서 VUV(vacuum ultraviolet), ArF, KrF, E-빔, EUV(extreme ultraviolet) 및 이온빔으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 이용하여 수행되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성방법.

【청구항 25】

제 21 항에 있어서,

상기 노광공정은 1 내지 100 mJ/cm²의 노광에너지로 수행되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성방법.

【청구항 26】

제 21 항에 있어서,

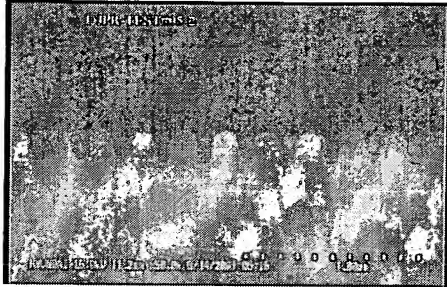
상기 현상 단계 (c)는 알칼리 현상액을 이용하여 수행되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성방법.

【청구항 27】

제 21 항 기재의 방법을 이용하여 제조된 반도체 소자.

【도면】

【도 1】



【도 2】



【도 3】



【도 4】

